

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

17

(11)Publication number : 11-228833

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl.

C08L 83/04

C08J 3/12

C09J175/04

(21)Application number : 10-051567

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 16.02.1998

(72)Inventor : BABA SATOKICHI  
KUMENO MASAO

## (54) MOISTURE-CROSSLINKABLE POLYURETHANE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition capable of giving touch molded products causing no whitening phenomenon and with good appearance, and free from defects such as pinholes, and useful as a slash molding material, by using a specific surface-modified polyurethane resin powder and a heat-latent catalyst.

**SOLUTION:** This composition comprises (A) surface-modified polyurethane resin power prepared by treating (i) the particle surface of a powdery thermoplastic polyurethane resin with (ii) a hydrolyzable silane compound and (B) a heat-latent catalyst manifesting such catalytic action as to promote the hydrolysis of the silyl group in the component (ii) at a given temperature, wherein it is preferable that the component (i) is a thermoplastic polyurethane resin having at least one OH group and/or amino group in one molecule, the component B is e.g. a compound formed by neutralizing a protonic acid or Lewis acid with a Lewis base, and the content of the component B is 0.01-10 wt.% based on the total weight of the component A and B.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228833

(43) 公開日 平成11年(1999) 8 月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 L 83/04

C 0 8 J 3/12

C 0 9 J 175/04

識別記号

C F F

F I

C 0 8 L 83/04

C 0 8 J 3/12

C 0 9 J 175/04

C F F Z

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-51567

(22) 出願日

平成10年(1998) 2 月16日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 馬場聡吉

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(72) 発明者 桑野政雄

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 とくにスラッシュ成形材料として用いた場合、白化現象が無く外観に優れ、ピンホール等の欠陥のない強靱な成形シートを与える湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 粉末状熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A 1) の粒子表面が加水分解性シラン化合物 (A 2) で処理されてなる表面変性ポリウレタン樹脂粉体 (A) と、一定温度で該 (A 2) 中のシリル基の加水分解反応を促進する触媒作用を発現する熱潜在性触媒 (B) とからなることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粉末状熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A 1) の粒子表面が加水分解性シラン化合物 (A 2) で処理されてなる表面変性ポリウレタン樹脂粉体 (A) と、一定温度で該 (A 2) 中のシリル基の加水分解反応を促進する触媒作用を発現する熱潜在性触媒 (B) とからなることを特徴とする湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 2】 (A 1) が、水酸基および／またはアミノ基を分子中に 1 個以上有する熱可塑性ポリウレタン樹脂である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 (B) が、プロトン酸もしくはルイス酸をルイス塩基で中和した化合物、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類、アミンイミド化合物およびオニウム化合物からなる群から選ばれる 1 種以上である請求項 1 または 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 (B) の含有量が、(A) と (B) の合計重量に基づいて 0.01～10 重量%である請求項 1～3 のいずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 平均粒径が 10～500 μm の粉体である請求項 1～4 いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1～5 いずれか記載の樹脂組成物と、可塑剤 (C)、顔料 (D) および必要によりその他の添加剤とからなるスラッシュ成形用樹脂組成物。

【請求項 7】 請求項 1～6 いずれか記載の樹脂組成物を加熱成形した後、該成形物を湿気架橋させることを特徴とする成形方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、とくにスラッシュ成形用材料として用いた場合、優れた外観、耐溶剤性、耐光性、平滑性、樹脂強度等を有する成形シートを与える湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 スラッシュ成形法は、複雑な形状 (アンダーカット、深絞り等) の製品が容易に成形できること、肉厚が均一にできること、材料の歩留まり率が良いこと等の利点を有することから、近年、自動車の内装材等を中心にした用途に広く利用されており、主に軟質のポリ塩化ビニル (以下 PVC という) 粉末がこのような用途に使用されている。しかし、軟質化された PVC は低分子の可塑剤を多量に含有するため、長期間の使用において、可塑剤の揮発により車両のフロントガラス等に油膜を形成 (フォギング) して運転者の視認性を阻害したり、成形物表面への可塑剤の移行による艶消し効果やソフト感の消失、さらには PVC の経時的劣化による黄変の問題があった。このような問題点を改善するものとして、ポリウレタン樹脂を使って所望の物性のものを得ようとする試みが行われている (例えば特開平 2-38

453 号、特開平 3-97712 号公報)。特に自動車の内装材等は、耐溶剤性および耐光性が要求されており、これらの要求性能を満たすものとして、ウレタン樹脂をブロックドイソシアネートで後架橋するポリウレタン粉末が提案されている (例えば特開平 5-230163 号公報)。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ウレタン樹脂をブロックドイソシアネートで架橋するものでは、成形時樹脂の熔融と同時に架橋による樹脂粘度の上昇が起こるため、樹脂中に気泡がかみ込み、成形シートの強度低下、外観不良 (白化)、アンダーカット部やエッジ部にピンホールが発生するという問題点があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、粉末状熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A 1) の粒子表面が加水分解性シラン化合物 (A 2) で処理されてなる表面変性ポリウレタン樹脂粉体 (A) と、一定温度で該 (A 2) 中のシリル基の加水分解反応を促進する触媒作用を発現する熱潜在性触媒 (B) とからなることを特徴とする湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物; 該樹脂組成物と、可塑剤 (C)、顔料 (D) および必要によりその他の添加剤とからなるスラッシュ成形用樹脂組成物; 並びに、上記樹脂組成物を加熱成形した後、該成形物を湿気架橋させることを特徴とする成形方法である。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 本発明において用いられる粉末状熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A 1) は、高分子ポリオール (a 1) および必要により低分子活性水素含有化合物 (a 2) からなる活性水素成分 (a) とポリイソシアネート (b) とから形成される。

【0006】 上記高分子ポリオール (a 1) としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリマーポリオールおよびこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。該 (a 1) の数平均分子量は通常 500～5,000、好ましくは 700～3,000 である。

【0007】 ポリエーテルポリオールとしては、2 個の活性水素原子を有する化合物 (たとえば 2 価アルコール類、2 価フェノール類など) にアルキレンオキサイドが付加した構造の化合物およびそれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

【0008】 上記 2 価アルコール類としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-および 1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどのアルキレングリコール; 環状基を有する 2 価アルコール (例

例えば特公昭 45-1474 号公報明細書に記載のもの：1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、m-または p-キシリレンジグリコールなど)などが挙げられる。また、2価フェノール類としてはピロガロール、ハイドロキノン、フロログルシンなどの単環多価フェノール；ビスフェノール A、ビスフェノール S、ビスフェノール F などのビスフェノール類などが挙げられる。これらのうち好ましいものは 2 価アルコール類である。

【0009】上記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド(以下 E O と略記)、プロピレンオキサイド(以下 P O と略記)、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-もしくは 2, 3-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイドおよびこれらの 2 種以上の併用(ブロックまたはランダム付加)が挙げられる。これらのうち好ましいものは P O 単独および E O と P O の併用である。

【0010】ポリエステルポリオールとしては、例えば①前記 2 価アルコールの 1 種以上とポリカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の 1 種以上との縮合重合による縮合ポリエステルポリオール；②前記 2 価アルコールを開始剤とするラク톤の開環重合によるポリラク

トンポリオール；およびこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

【0011】上記①のポリカルボン酸の具体例としては、脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸など)、これらのジカルボン酸のエステル形成性誘導体(酸無水物、アルキル基の炭素数が 1~4 の低級アルキルエステル等)およびこれらの 2 種以上の併用が挙げられる。

【0012】上記②のラクトンとしては  $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンおよびこれらの 2 種以上の併用が挙げられる。

【0013】ポリエーテルエステルポリオールとしては、例えば、前記ポリエーテルポリオールの 1 種以上と前記ポリエステルポリオールの原料として例示したポリカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の 1 種以上とをエステル化反応して得られるもの、前記ポリエーテルポリオールの 1 種以上にラク톤の 1 種以上を開環付加させて得られるものなどが挙げられる。

【0014】ポリカーボネートポリオールとしては、例えばポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリテトラメチレンカーボネートジオールおよびこれらの 2 種以上の併用が挙げられる。

【0015】ポリマーポリオールとしては、上記で挙げた高分子ポリオール中でビニル単量体(例えばスチレン、アクリロニトリルなど)をラジカル重合開始剤の存在下で重合し分散安定化させてなるポリオール(例えば重合体含量 5~30 重量%)が挙げられる。

【0016】上記高分子ポリオール(a 1)のうち好ま

しいものは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールである。

【0017】低分子活性水素含有化合物(a 2)としては低分子ポリオール(a 2-1)、ポリアミン類もしくはこれらのケチミン化合物(a 2-2)、ならびに、重合停止剤としてのモノアミン(a 2-3)および 1 価アルコール(a 2-4)が挙げられる。

【0018】低分子ポリオール(a 2-1)としては、例えば前記ポリエーテルポリオールの出発物質として例示した 2 価アルコール類、これらのアルキレンオキサイド低モル付加物(分子量 500 未満)、ビスフェノール類(ビスフェノール A、ビスフェノール S、ビスフェノール F など)のアルキレンオキサイド低モル付加物(分子量 500 未満)およびこれらの 2 種以上の併用が挙げられる。

【0019】ポリアミン類もしくはこれらのケチミン化合物(a 2-2)としては、ポリアミン、ポリアミドポリアミンなどのアミン類およびこれらのケチミン化合物が挙げられる。

【0020】上記ポリアミンとしては、芳香族ジアミン[フェニレンジアミン、トルエンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、m-または p-キシリレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、2, 4'-または 2, 6'-ジメチルチオトルエンジアミン等]；脂環式ジアミン[イソホロンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシル、ジアミノシクロヘキサン等]；脂肪族ジアミン[エチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン等]；アルカノールアミン誘導体[N-(2-アミノエチル)エタノールアミン等]；ヒドラジンもしくはその誘導体[アジピン酸ジヒドラジド等]およびこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

【0021】ポリアミドポリアミンとしては、例えば、ダイマー酸(重合脂肪酸)と過剰当量のエチレンジアミンとの縮合反応物などが挙げられる。

【0022】ケチミン化合物としては上記ポリアミンとケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等)との反応物が挙げられる。

【0023】これらのうち好ましいものは、脂肪族ジアミンのアセトンとのケチミン(アセチミン)化物および脂環式ジアミンのアセチミン化物である。

【0024】重合停止剤として必要により用いられるモノアミン(a 2-3)としては、アルキル基の炭素数 1~8 のアルキルアミン(エチルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等)、アルカノールアミン(モノエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジエタノールアミン等)などが挙げられる。

【0025】また、1 価のアルコール(a 2-4)とし

てはメタノール、エタノール、*n*-ブタノール、セロソルブ；これらのアルキレンオキシド付加物（分子量 300 未満）；1 価フェノール類（フェノール、クレゾール等）のアルキレンオキシド付加物（分子量 400 未満）等が挙げられる。

【0026】ポリイソシアネート（b）としては、炭素数（NCO 基中の炭素を除く）2～12 の脂肪族ポリイソシアネート〔エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート等〕；炭素数（NCO 基中の炭素を除く）4～15 の脂環式ポリイソシアネート〔イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート等〕；炭素数（NCO 基中の炭素を除く）8～12 の芳香脂肪族ジイソシアネート〔キシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等〕；芳香族ジイソシアネート〔トリレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート等〕；これらのジイソシアネートの変性物（カーボジイミド基、ウレトジオン基、イソシアヌレート基、ビュレット基等を含有する変性物）；およびこれらの 2 種以上の併用が挙げられる。

【0027】これら（b）として例示したもののうち好ましいものは、脂肪族ジイソシアネートおよび脂環式ジイソシアネートであり、特に好ましいものはヘキサメチレンジイソシアネート（以下 HDI と略記）、イソホロンジイソシアネート（以下 IPDI と略記）およびジシクロヘキシルメタンジイソシアネートである。

【0028】粉末状熱可塑性ポリウレタン樹脂（A1）の製造方法としては、例えば、下記①～④の方法が例示できるが、これらに限定されるものではない。

①無溶剤下または溶剤（トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン等）の存在下で、ポリイソシアネート（b）に、高分子ポリオール（a1）および必要により低分子ポリオール（a2-1）を、NCO/OH 当量比が通常 0.8～0.9、8、好ましくは 0.85～0.95 で一括に重合反応させた後、必要により溶剤を留去して得られるポリウレタン樹脂を冷凍粉碎する方法。

②無溶剤下または溶剤の存在下で、過剰の（b）に、（a1）および必要により（a2-1）を反応させてイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（b1）とし、該（b1）に、鎖伸長剤（a2-2）および／または（a2-1）と必要により重合停止剤（a2-3）および／または（a2-4）を反応させた後、必要により

溶剤を留去して得られるポリウレタン樹脂を冷凍粉碎する方法。

③無溶剤下または溶剤の存在下で得られたウレタンプレポリマー（b1）を分散安定剤を含む水中に分散し、この分散体に（a2-2）および／または（a2-1）と必要により（a2-3）／または（a2-4）を加え、鎖伸長反応させてポリウレタン樹脂の水性分散体とし、これを乾燥する方法。

④無溶剤下または溶剤の存在下で得られたウレタンプレポリマー（b1）を分散安定剤を含む非水系分散媒（ヘキサン、ヘプタン等）中に分散し、この非水分散体に、（a2-2）および／または（a2-1）と必要により（a2-3）および／または（a2-4）を加え、鎖伸長反応させてポリウレタン樹脂の非水分散体とし、これを乾燥する方法。

上記方法のうちでは、分子量制御が容易で溶剤の使用量も少なく、しかも所望の粒子径の（A1）が直接得られる点から③の方法が特に好ましい。

【0029】該（A1）の平均粒子径は 10～500  $\mu$ m であることが好ましく、50～300  $\mu$ m であることが更に好ましい。

【0030】該（A1）は、その分子末端および／または分子側鎖に、水酸基および／またはアミノ基を通常 1 個以上、好ましくは 2～4 個またはそれ以上有することが望ましい。該（A1）の分子中に水酸基および／またはアミノ基を導入する方法は特に限定されないが、例えば下記の方法が例示できる。

（1）上記①の方法で、水酸基を分子末端に有する（A1）が得られる。

（2）上記②～④の方法で、（a2-2）としてアルカノールアミン誘導体〔例えば N-（2-アミノエチル）エタノールアミンもしくはそのケチミン化合物〕を用いることにより水酸基を分子側鎖に有する（A1）が得られる。

（3）上記②～④の方法で、（a2-3）としてアルカノールアミン（例えばモノエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジエタノールアミン等）を用いることにより水酸基を分子末端に有する（A1）が得られる。

（4）上記②～④の方法で、（a2-2）として上記アルカノールアミン誘導体を用い、（a2-3）として上記アルカノールアミンを用いることにより水酸基を分子側鎖と分子末端に有する（A1）が得られる。

（5）上記②～④の方法で、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（b1）のイソシアネート基に対して過剰当量の（a2-2）を用いることにより、分子末端にアミノ基を有する（A1）が得られる。

【0031】前記①～④の方法においてウレタン化反応を行う際に、必要によりポリウレタンに通常用いられる触媒を使用できる。該触媒の具体例としては、例えば有機金属化合物〔ジブチルスズジラウレート、ジオクチル

スズラウレート等] ; アミン類 [トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ジアザビスクロウンデセン等] およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。触媒の使用量は特に限定はないが、ポリウレタン樹脂またはイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (b1) 100重量部当たり通常0.001~0.05重量部である。

【0032】上記③または④の製造方法において用いられる分散安定剤は特に限定されないが、例えばポリビニルアルコール; ポリオキシエチレン鎖含有ポリウレタン、例えばポリネオペンチルアジペートジオール (数平均分子量2,000) / IPDI / ポリエチレングリコールのPOとEO (POとEOの割合は重量比で20/80) 共付加物 (数平均分子量2,000) [1/1/1モル] 反応物; カルボキシル基含有ビニルポリマー

[例えばスチレン/メタクリル酸メチル/無水マレイン酸共重合体 (共重合モル比35/15/50)] のナトリウム塩; セルロース誘導体、例えばメチルセルロース; ポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0033】上記③または④の方法において使用される分散機は特に限定されないが、例えば低速せん断型分散機、高速せん断型分散機、摩擦型分散機、高圧ジェット型分散機、超音波型分散機、静止型分散機等が挙げられる。これらのうち好ましいものは高速せん断式分散機 (例えば、ヤマト科学製「ウルトラディスパーザー」、荏原製作所製「エバラムイルダー」等) および静止型分散機 (例えば、タクミナ製「スタティックミキサー」等) である。

【0034】前記②~④の方法において、イソシアネート (NCO) 基末端ウレタンプレポリマー (b1) を製造する際のNCO基とOH基の当量比 [NCO/OH] は通常1.01~2.8、好ましくは1.3~2.5である。また、該 (b1) 中のNCO含量は通常1~20重量%、好ましくは2~10重量%である。NCO含量が20重量%を越えると、熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物から得られる成形物の柔軟性が低下する傾向となり、1重量%未満の場合は得られる (b1) の粘度が高くなりすぎ、水中または非水系分散媒中への分散が困難となる場合がある。

【0035】前記②~④の方法において鎖伸長剤としての (a2-2) および/または (a2/1) の使用量は、プレポリマー (b1) 中のNCO基1当量に対し、通常0.5~1.5当量、好ましくは0.7~1.2当量である。この範囲外では樹脂強度が不十分となる場合がある。

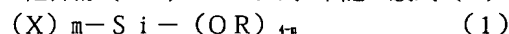
【0036】また、重合停止剤としての (a2-3) および/または (a2-4) の使用量は、(b1) 中のNCO基1当量に対し、通常0.5当量以下、好ましくは0.3当量以下である。0.5当量を越えると樹脂強度が低下する場合がある。

【0037】本発明で用いられる粉末状熱可塑性ポリウ

レタン樹脂 (A1) の数平均分子量は、通常5,000~80,000、好ましくは10,000~50,000である。5,000未満では良好な樹脂強度が得られないことがあり、80,000を越えると組成物の熱溶融性がシャープとならず、成形物の表面平滑性が不十分となることがある。また、水酸基またはアミノ基1個あたりの分子量は、通常500~10,000、好ましくは800~8,000、特に好ましくは1,000~5,000である。500未満では成形物の柔軟性が低下する傾向となり、10,000を越えると成形物の耐光性および耐溶剤性が不十分となることがある。

【0038】該 (A1) 中のイソシアネート基に基づくウレタン基 (—NHCOO—) およびウレア基 (—NHCONH—) の合計の含有量は、通常3~20重量%、好ましくは5~15重量%である。3重量%未満では十分な樹脂強度が得られないことがあり、20重量%を越えると架橋後の樹脂の柔軟性が低下する傾向となる。

【0039】本発明において用いられる加水分解性シラン化合物 (A2) としては、下記一般式 (1)



[式中、Xは、(メタ) アクリロキシ基、エポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基およびイソシアネート基から選ばれる基を有していてもよい炭素数1~12の炭化水素基またはビニル基、Rは、炭素数1~4のアルキル基もしくはメトキシアルキル基 [但し、(4-m) 個の (OR) は同一でも異なっていてもよい。] を表し、mは0、1または2である。] で示される化合物が挙げられる。該化合物の具体例としては、例えば、無官能性シラン [テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等]; 不飽和基官能性シラン [ビニルシラン [ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (β-メトキシエトキシ) シラン等]、(メタ) アクリロキシシラン [γ-(メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ) アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ) アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ) アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等]; エポキシ官能性シラン [γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン等]; アミン官能性シラン [N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-

アミノプロピルトリメトキシシラン等]；メルカプト官能性シラン〔 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等]；イソシアネート官能性シラン〔 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン等]；およびこれら2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは、無官能性シラン、エポキシ官能性シランおよびイソシアネート官能性シランであり、特に好ましいものはジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリメトキシシランおよび $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリエトキシシランである。

【0040】表面変性ポウレタン樹脂粉末(A)中の該加水分解性シラン化合物(A2)の含有量は、粉末状熱可塑性ポリウレタン樹脂(A1)の重量に対して、通常0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。

【0041】該(A1)の粒子表面(もしくはその近傍)を該(A2)で処理する方法は特に限定されないが、例えば下記の方法が例示できる。

①(A2)を含有させた有機溶剤(例えばヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、トルエン、キシレン等)と(A1)を混合した後、有機溶剤を除去する方法。

②粉体ブレンダー等を用いて(A1)を攪拌しながら(A2)の有機溶剤溶液をスプレーして混合した後、有機溶剤を除去する方法。

上記方法のうち、工業的見地から好ましいのは②の方法である。

【0042】本発明で用いられる熱潜在性触媒(B)

は、一定温度(通常70℃、好ましくは100℃)以上に加熱することにより酸性触媒または塩基性触媒を再生し、(A)中に存在する加水分解性シリル基の湿気による加水分解反応(架橋反応)を促進する触媒として作用するものである。該(B)としては、例えば、プロトン酸をルイス塩基で中和した化合物、ルイス酸をルイス塩基で中和した化合物、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類、アミンイミド化合物、各種オニウム化合物類およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0043】上記プロトン酸をルイス塩基で中和した化合物としては、例えばハロゲノカルボン酸類(例えばモノクロル酢酸など)、スルホン酸類(例えば下記のもの)、硫酸モノアルキル(炭素数1~12)エステル

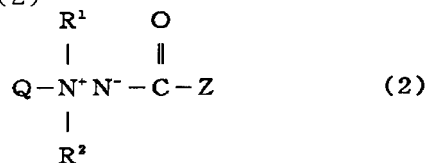
\*類、リン酸モノもしくはジアルキル(炭素数1~12)エステル類(例えば下記のもの)、ホウ酸モノもしくはジアルキル(炭素数1~12)エステル類等のプロトン酸を、アミン類(アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、アニリン、ピペリジン、モルホリン、モノエタノールアミン等)、トリアルキルホスフィン、トリアリールホスフィン、トリアルキル(炭素数1~8)ホスファイト等のルイス塩基で中和した化合物が挙げられる。

【0044】ルイス酸をルイス塩基で中和した化合物としては、例えばBF<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、SnCl<sub>4</sub>、AlCl<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>等のルイス酸を、前記のルイス塩基で中和した化合物などが挙げられる。

【0045】上記スルホン酸エステルとしては、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、アルキル(炭素数1~12)ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸類と、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの第1級アルコール類、またはイソプロパノール、2-ブタノールなどの第2級アルコール類とのエステル化合物などが挙げられる。

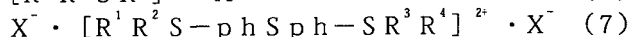
【0046】上記リン酸エステル類としては、例えばエタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの第1級アルコール類、またはイソプロパノール、2-ブタノールなどの第2級アルコール類のリン酸モノおよびジエステル類が挙げられる。

【0047】アミンイミド化合物としては、たとえば下記一般式(2)



[式中、Qは水酸基を有していてもよい、炭素数1~10のアルキル基またはアラルキル基、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一または異なる炭素数1~10のアルキル基、Zは炭素数2~24の飽和もしくは不飽和の直鎖もしくは分岐鎖を有する脂肪酸残基またはオキシ酸残基を表す。]で示される化合物が挙げられ、具体例としては1, 1, 1-トリメチルアミンブチルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシプロピル)アミンエチルイミド、1, 1-ジブチル-1-(2-ヒドロキシプロピル)アミンオクチルイミド等が挙げられる。

【0048】オニウム化合物としては、例えば下記一般式(3)~(7)





〔式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立に炭素数 1~12 のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基またはシクロアルキル基（ただし、2 個の  $R^1$  または  $R^1$  と  $R^2$  が互いに結合して N, P, O もしくは S をヘテロ原子とする複素環を形成してもよい。）、 $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ独立に炭素数 1~12 のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基または水素原子、 $p$  はフェニレン基、 $X^-$  は  $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$  または  $BF_4^-$  を表す。〕で示されるアンモニウム化合物、ホスホニウム化合物、オキシニウム化合物およびスルホニウム化合物が挙げられる。アンモニウム化合物としては、たとえばテトラメチルアンモニウム・ $SbF_6$  塩、トリメチルベンジルアンモニウム・ $PF_6$  塩、メチルトリエチルアンモニウム・ $BF_4$  塩、メチルエチルモルホリニウム・ $SbF_6$  塩などが挙げられる。ホスホニウム化合物としては、たとえばメチルトリブチルホスホニウム・ $SbF_6$  塩、メチルトリフェニルホスホニウム・ $AsF_6$  塩、フェニルトリクレジルホスホニウム・ $AsF_6$  塩、テトラフェニルホスホニウム・ $BF_4$  塩などが挙げられる。オキシニウム化合物としては、例えばトリエチルオキシニウム・ $BF_4$  塩、メチルジフェニルオキシニウム・ $PF_6$  塩などが挙げられる。スルホニウム化合物としては、例えばブチルジフェニルスルホニウム・ $PF_6$  塩、トリフェニルスルホニウム・ $SbF_6$  塩、フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム・ $SbF_6$  塩、4, 4'-ビス（ジフェニルスルホニウム）ジフェニルチオエーテル・ $PF_6$  塩などが挙げられる。

【0049】上記に例示した触媒（B）は 1 種または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。これらのうち好ましいものは、上記一般式（6）および（7）で示されるスルホニウム化合物のうちの、アニオン種として  $SbF_6^-$  または  $PF_6^-$  を有する芳香族スルホニウム塩であり、特に好ましいものは、一般式（7）で示されるジスルホニウム化合物のうちの、4, 4'-ビス（ジフェニルスルホニウム）ジフェニルチオエーテルの  $PF_6$  塩および  $SbF_6$  塩である。

【0050】該（B）の量は（A）と（B）の合計重量に基づいて、通常 0.01~10 重量%、好ましくは 0.05~5 重量%である。この範囲内とすることで成形物を劣化させることなく十分な触媒作用を発現する。

【0051】本発明の湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物中に（B）を含有させる方法としては、例えば下記の方法が例示できる。

①触媒（B）を前記粉末状ポリウレタン樹脂（A1）の製造における任意の段階で予め添加しておく方法。

②粉体ブレンダー等で前記表面処理ポリウレタン樹脂粉体（A）を攪拌しながら、（B）の有機溶剤溶液をスプレーして混合する方法。

③前記（A1）の粒子表面を（A2）で処理するとき、該（A2）の有機溶剤溶液中に（B）を含有させて

おく方法。

上記方法のうちで好ましいのは①および③の方法である。

【0052】本発明の湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物の平均粒子径は、通常 10~500  $\mu m$ 、好ましくは 50~300  $\mu m$  である。平均粒子径が 10  $\mu m$  未満では粉体が帯電したり粉塵が発生しやすく、500  $\mu m$  を越えると粒子の溶解性が悪くなり成形物の外観が損なわれる傾向となる。なお、ここでいう平均粒子径は、例えばプロセス用粒度分布計測システム「TSUB-TEC300」〔日本鉱業（株）製〕を用いて測定することができる。

【0053】本発明の湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物の粉体と、可塑剤（C）および顔料（D）と、必要によりその他の添加剤（ブロッキング防止剤、離型剤等）とからなる粉体混合物はスラッシュ成型用材料として好適に用いられる。

【0054】上記可塑剤（C）としては、フタル酸エステル〔フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等〕；脂肪酸 2 塩基酸エステル〔アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等〕；トリメリット酸エステル〔トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等〕；燐酸エステル〔リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等〕；脂肪酸エステル〔オレイン酸ブチル等〕；およびこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいのは、フタル酸エステルおよび燐酸エステルである。可塑剤の配合量は湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物 100 重量部に対し、通常 1~30 重量部、好ましくは 3~20 重量部である。

【0055】上記顔料（D）としては特に限定されず、公知の有機顔料および／または無機顔料を使用することができる。有機顔料としては、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられ、無機系顔料としては、クロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、硫化物セレン化合物、金属塩類（硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、燐酸塩等）、金属粉末、カーボンブラック等が挙げられる。顔料の配合量は湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物 100 重量部に対し、通常 0.5~10 重量部、好ましくは 1~5 重量部である。

【0056】上記ブロッキング防止剤としては特に限定されず、公知の無機系ブロッキング防止剤または有機系ブロッキング防止剤を使用することができる。無機系ブロッキング防止剤としてはシリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム等が挙げられ、有機系ブロッキング防止剤としては粒子径 10  $\mu m$  以下の熱硬化性樹脂（例えば、熱硬化性ポリウレタン樹脂、グアナミン系樹脂、エポキシ系樹脂等）および粒子径 10  $\mu m$  以下の熱可塑

性樹脂〔例えば、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリ（メタ）アクリレート樹脂等〕が挙げられる。ブロッキング防止剤の配合量は湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物 100 重量部に対し、通常 0.05～2 重量部である。

【0057】上記離型剤としては公知の離型剤が使用できる。該離型剤としては、例えばフッ素系離型剤（リン酸フルオロアルキルエステル等）、シリコン系離型剤（ジメチルポリシロキサン、アミノ変性ジメチルポリシロキサン、カルボキシル変性ジメチルポリシロキサン等）、脂肪酸エステル系離型剤〔アルカン（炭素数 11～24）酸アルケニル（炭素数 6～24）エステル等〕、リン酸エステル系離型剤（リン酸トリブチルエステル）等が挙げられる。離型剤の配合量は湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物 100 重量部に対し、通常 0.05～2 重量部である。

【0058】本発明の湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物の粉体に上記添加剤等を配合する場合、公知の粉体混合装置を使用することができる。該粉体混合装置の具体例としては、高速剪断混合装置〔三井鉱山（株）製「ヘンシェルミキサー」、深江工業（株）製「ハイスピードミキサー」等〕、低速混合装置〔ホソカワミクロン（株）製「ナウタミキサー」等〕などが挙げられる。なお、上記（C）、（D）および必要によりその他の添加剤は、湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物の粉体と混合するのが好ましいが、これらの一部または全部を予め粉末状熱可塑性ポリウレタン樹脂（A1）の製造段階または樹脂組成物の製造段階における任意の段階で添加しておいてもよい。

【0059】その他の添加剤としては、耐候性安定剤、滑剤、耐熱安定剤、難燃剤等が挙げられる。

【0060】本発明の湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物は、粉体を熔融成形後、湿気存在下で養生することにより架橋反応が進行して耐光性および耐溶剤性に優れた成形物（または塗膜）を与えるものであり、通常、常温常湿（例えば 25℃、65%RH）でも約 1 週間程度の養生で十分に表面架橋した成形物が得られるが、架橋速度をさらに速める必要がある場合には、高温高湿下（例えば 60℃、90%RH）で養生するか、または、成形後冷却されないうちにスチーム、湯水等で成形物の表面を処理することで、より短時間で目的物を得ることが可能である。

【0061】本発明の湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物は、耐候性、耐溶剤性、接着強度、樹脂強度等に優れた硬化物を与えるので、各種成形材料、熱溶融型接着剤（例えば接着芯地用接着剤など）、粉体塗料等の用途に使用することができ、特にスラッシュ成形用材料として好適に用いることができる。

【0062】スラッシュ成形法は加熱された金型に前述の粉体混合物を接触させてシートを形成させる方法である。このときの金型温度は通常 200～240℃、接触

時間は通常数秒～1 分間程度である。金型中でシートを形成した上に発泡材料（ポリウレタンフォーム材料等）を注入して密着発泡させることにより、該シートを表皮層とする最終的な成形品が得られる。該成形品は自動車の各種内装材料、インテリア家具等に用いられる。

#### 【0063】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下において、部、% および比率はいずれも重量基準である。なお、平均粒子径は日本鉱業（株）製「TSUB-TEC 300」を用いて測定した。

#### 【0064】製造例 1

攪拌棒を備えた反応容器に、ジイソデシルフタレート 90 部、カーボンブラック（HCF グレード）10 部を仕込み、均一になるまで混合した。得られた混合物を〔着色剤 1〕とする。

#### 【0065】実施例 1

攪拌棒と温度計を備えた反応容器に、ヒドロキシル価が 56 のネオペンチルアジペートジオール 2、200 部を投入し 3 mmHg の減圧下で 110℃ に加熱して 1 時間脱水を行った。続いて IPDI 488 部を投入し、120℃ で 8 時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの NC 含量は 3.4% であった。このプレポリマー 195.5 部に、IPDA とアセトンのジケチミン化合物 17.5 部、ジエタノールアミン 2.1 部、および〔着色剤 1〕24 部を加え 25℃ で均一に混合した後、1% 濃度ポリビニルアルコール水溶液 1、200 部を添加し、ウルトラデスパーザー（ヤマト科学製）を使用し、回転数 6,000 rpm で 1 分間混合した。さらに 3 時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行って、熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の粉末（S1）を得た。該（S1）209 部をハイスピードミキサーで攪拌しながら、これにジフェニルジメトキシシラン〔信越化学工業（株）製「KBM202」〕9.8 部、ジブチルスズジラウレート 0.1 部および熱潜在性触媒〔三新化学工業（株）製「サンエイド SI-150L」〕1 部を酢酸エチル/n-ヘプタン（50/50）混合溶剤 10 部に溶解した溶液をスプレーして加え、均一に混合した後、50℃ で 3 時間乾燥して本発明の湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物の着色粉末（P1）218 部を得た。該（P1）の平均粒子径は 165 μm であった。

#### 【0066】実施例 2

実施例 1 において、ジフェニルジメトキシシラン 9.8 部に代えて、3-トリエトキシシリルプロピルイソシアネート〔信越化学工業（株）製「KBE-9007」〕9.9 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、本発明の湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物の着色粉末（P2）219 部を得た。該（P2）の平均粒子径は 170 μm であった。

## 【0067】比較例1

実施例1と同様の反応容器に、ヒドロキシル価が56のネオペンチルジアミン2.2部、2.00部を投入し3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてIPDI488部を投入し、120℃で8時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーのNCO含量は3.4%であった。このプレポリマー195.5部に、IPDAとアセトンのジケチミン化合物17.5部、ジエタノールアミン2.1部、HDIのイソシアヌレート変性物のε-カプロラクタム付加体〔旭化成工業（株）製「デュラネートTPA-100」〕11.2部および〔着色剤1〕24部を加え25℃で均一に混合した後、1%濃度ポリビニルアルコール水溶液1,200部を添加し、ウルトラデスパーザー（ヤマト科学製）を使用し、回転数6,000rpmで1分間混合した。さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い、比較のための熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物の着色粉末（P3）244部を得た。この樹脂組成物の平均粒子径は220μmであった。

## 【0068】性能試験例1

| * 【表1】                       |      |      |      |
|------------------------------|------|------|------|
|                              | 実施例  | 実施例  | 比較例  |
|                              | 1    | 2    | 1    |
| 樹脂粉末                         | P1   | P2   | P3   |
| 白化（外観）                       | 無し   | 無し   | 有り   |
| ピンホール                        | 無し   | 無し   | 有り   |
| シート破断強度（Kg/cm <sup>2</sup> ） | 130  | 115  | 40   |
| シート破断伸び（%）                   | 450  | 400  | 100  |
| 耐光性                          | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| 耐溶剤性                         | 5級   | 5級   | 5級   |

## 【0070】

【発明の効果】本発明の湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物は、下記の効果を有する。

（1）スラッシュ成形用材料として用いた場合、成形時は架橋構造を形成しないため熔融性に優れ、白化現象が無く外観に優れ、ピンホール等の欠陥の無い強靱な成形物が得られる。

（2）成形後、水分と接触することにより表面に架橋構造を形成するため、得られる成形物は耐光性、耐溶剤性

\* 着色樹脂粉末（P1）～（P3）を、それぞれ220℃に加熱した金型に1分間接触させ熱熔融後未熔融の粉末を除去し、室温中で1分間放置した後、水冷し成形シートを作成した。得られた成形シートを25℃、相対湿度65%の雰囲気下で1週間放置した後、下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表1に示す。

白化（外観）；シート表面を目視判定した。

ピンホール；成形シートを光に透かして、ピンホールの有無を目視判定した。

10 シート破断強度および破断伸び（25℃）；JIS-K6301に準じて測定した。

耐光性；ブラックパネル温度83℃のカーボンアークフェドメーター内で400時間処理した後、成形品表面の外観を目視判定した。。

耐溶剤性；成形シートに0.1mlのエタノールをスポイドで滴下し、25℃×10分、60℃×30分、25℃×24時間保持後、シート表面を水でふき取った後、表面状態を観察した。無変化の状態をを5級、損傷が著しい状態を1級とした5段階評価で示した。

## 20 【0069】

| * 【表1】                       |      |      |      |
|------------------------------|------|------|------|
|                              | 実施例  | 実施例  | 比較例  |
|                              | 1    | 2    | 1    |
| 樹脂粉末                         | P1   | P2   | P3   |
| 白化（外観）                       | 無し   | 無し   | 有り   |
| ピンホール                        | 無し   | 無し   | 有り   |
| シート破断強度（Kg/cm <sup>2</sup> ） | 130  | 115  | 40   |
| シート破断伸び（%）                   | 450  | 400  | 100  |
| 耐光性                          | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| 耐溶剤性                         | 5級   | 5級   | 5級   |

等に優れる。

（3）70℃以上の高温に加熱しない限り架橋反応が進行しないため、耐熱保存安定性に優れる。

上記効果を奏することから本発明の湿気架橋性ポリウレタン樹脂組成物は、自動車の内装材等のスラッシュ成形用材料として特に有用であり、また接着芯地用接着剤等のホットメルト接着剤ならびに粉体塗料としても有用である。

**THIS PAGE BLANK (USPTO**